

流動床에 의한 合成洗劑의 處理에 관한 研究

水質保全科

趙原得·朴洵雨·李相薰·崔圭相·婁基哲

A study on the Treatment of ABS Using Fluidized Bed Reactor

Water Preservation Division

W. D. Cho, S. W. Park, S. H. Lee, K. S. Choi, K. C. Bae

Abstracts

Samples collected from the benthic sludge of the river which involve the municipal, industrial and hot spring waste-water, were diluted with BOD dillutant and aerated, inoculated and cultured at 27°C. The colonies were cultured and inoculated into the fluidized bed and removal efficiencies were studied.

While the bacteria is on the logarithmic growth phase, six hours were sufficient to treat the ABS to the level less than 0.5ppm, the standard level of drinking water.

In order to increase the efficiency, pre-and post treatment were conducted, the UV irradiation and O₃ treatment.

It was confirmed that pre-and-post treatment contribute to the increment of efficiency during bio-logical treatment.

Bacteria contributing to the treatment of ABS were confirmed.

I. 緒 論

1. 研究의 目的

생활수준의 향상에 따라 계면활성제 ABS의 사용량은 날로 증가하고 도시의 하수에는 엄청난 양의 ABS가 투입되어 이 난분해성 공해물질은 하천을 오염시키고 모든 도시민이 水源으로 하는 河川水源을 극적으로 위협하기에 이르렀다.

그리하여 上水道法은 수질기준을 개정하여 ABS의 함량기준을 설정하였고 상수도 처리장은 그 수질처리 방법의 고도처리로서 전향이 불가피하게 되었다.

활성탄에 의한 ABS의 흡착은 대량처리방법으로는 너무나 번거로운 점이 많다. 투입, 여과, 재생 등 조작이 번거롭게 요구되며 엄청난 비용이 추가된다. 또 ABS가 미치는 해독은 하천에 있어서는 이상한 맛(undesirable taste)과 거품을 주고 0.5mg/l 이상의 ABS의 농도는 경도 염분 세균등과 같은 다른 하천오염의 바람직하지 못한 level의 지표가 된다.

미국의 생산량

28×10^6 Lb/1941

2×10^9 Lb/1955

ABS는 하천이나 활성오니 처리에 있어서 산소전달(oxygen transfer)의 방해가 되고, 지나친 거품을 일으키고, 어류에 독이되며 수처리로 제거가 곤란하다.

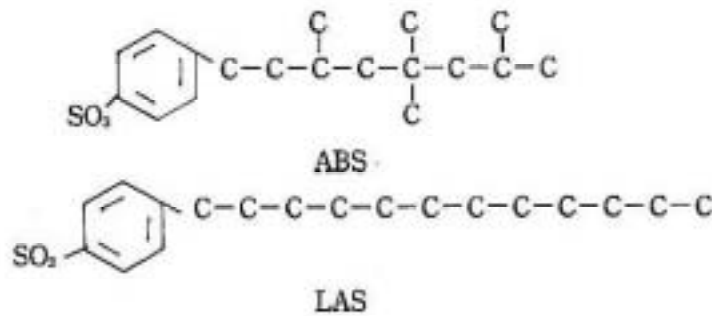
본 연구는 상수도 수질의 개선을 위한 효과적인 방안으로 근래 국내외에서 많은 연구가 진행되고 있는 새로운 기법인 流動床을 이용하여 ABS의 제거를 시도하고자 한다.

2. 종래의 研究成果

ABS는 생분해가 어려운 물질이며 토양침투(ground percolation) 상하수도 처리에 의해서도 지속되는 물질로써 1mg/l에서 거품이난다.¹⁾ 가지가 난(branched) alkyl benzyl sulfonate는 自然水系에서 800hr 이상²⁾ 지속하고 直鎖狀의 (Linear) alkyl benzyl sulfonate는 軟性이고 분해도 잘된다.

ABS는 하천의 모래沈泥(sand silt type soil)에 의하여 Percolation 되므로써 제거가능하다. 또 ABS는 Pseudomonas 및 Nocardia細菌에 의하여 분해 가능하다.³⁾

Nocardia와 Pseudomonas는 다같이 하수처리장이나 자연수계에 존재한다.



Joklik은 수처리에 O₃과 UV를 併用하였고 任, 李등은¹¹ "ABS는 O₃ 처리로 효과적 분해가 된다."라고 하였고 山田등¹²은 "ABS는 자외선에 의하여 처리된다. 라고 하였다.

한편 流動床의 폐수처리에 관한 연구로서는 주로 폐수의 denitrification을 위하여 많이 연구되었으나 Emer Colleran¹³등이 농업폐수에 혐기성으로, William J. Jewell¹⁴등이 도시폐수처리에 혐기성으로, Risto Hakulineu등이¹⁵ Pulp와 Paper 폐수처리에 혐기성으로, H. C. Chen¹⁶등이 밀의 Alcohol 발효에, Douglas D. Lee¹⁷등이 石炭轉換 폐수처리에 이 기법을 이용하였으나 그러나 ABS 처리효과를 연구한 것은 없다. 따라서 본 연구에서는 流動床을 이용해 보는 것을 시도하였다.

Nocardia는 Sabouraud dextrose agar에 잘 배양되고 (Pelczar, J. R. p. 598 Microbiology) Pseudomonas는 ethanol의 첨가하에 잘 배양된다. (p. 91. ditto)

II. 實驗裝置 및 研究方法

1. ABS 處理에 사용한 裝置 및 ABS 측정방법

① 유동상

아크릴 樹脂의 Column을 그림과 같이 6개를 준비하였다. 여기에 2개의 air pump(주입공기량 40L/分)로 부터 12개의 PVC pipe를 통하여 공기가 주입되었다. (압력 11mmAq) 유동상의 밑은 金網을 붙이고 排水 Valve를 붙이며, 윗쪽은 기포발생에 대비하여 Column보다 직경이 큰 head를 붙였다. 유동상에는 자동조절 가온장치와 온도계를 붙였다.

② UV lamp 조사장치

UV lamp는 일본 三共電氣會社裝 100volt, 15Watt 254nm의 파장을 발생하는 germicidal lamp로서 Type G15. TB, GL-15를 사용하였고 아랫쪽에 plastic제의 평평한 물통에 1~1.5cm 깊이로 물을 담고 Zig Zag로 흐르도록 칸막이를 하였다. 물의 유속은 10L/15분(흐르는 경우의

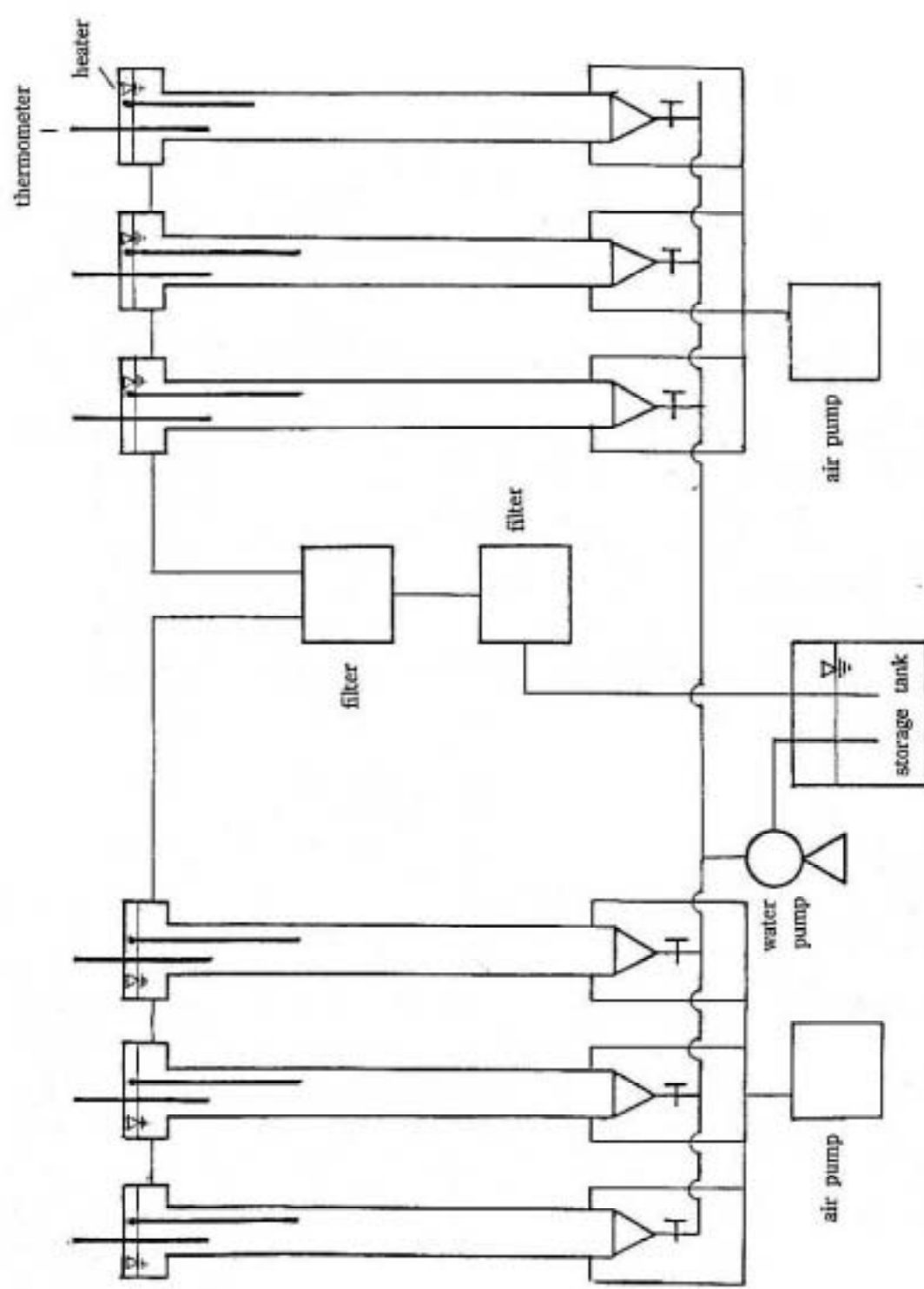


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed.

조사시간은 약 2분이 된다.) UV lamp는 card board지로 차광덮개하고 그위에 黑色織物로 덮었다.

③ O₂ 발생장치

O₂ 발생장치는 국산 三寶科學製의 것을 사용하였다.

100V, 1Amp, 공기유속 15L/분으로서 발생 O₂의 농도는 O₂검지관으로 확인하였다.

④ DO meter : TOA electronics Ltd, Japan.

Type : DO-18을 사용하였다.

⑤ pH metter : Singapore계 휴대용 digital pH metter를 사용하였다.

⑥ UV, Spectrophotometer : Shimazu 160-A

⑦ ABS 측정방법 : 日本上水道試驗法

日本水道協會 編 1985에 의거 하였다.

(methylene. blue 法)

2. 流動床의 條件

유동상의 조건은 다음과 같이 하였다. 호기성상태는 DO=2~3정도를 유지하였다. pH는 8.6~9.0 상태가 유지되었다. 온도는 27°C±2 유지하였다. 활성탄은 40g, 모래 100g plastic의 중공의 것 평균길이 1.0cm 직경 3mm의 것을 사용하였다. Agar plastic를 식종하기 위하여 투입했을때는 DO=1 정도까지 감소하였으나 계속 호기성상태가 유지되었다. 공기 투입량은 40 L/min의 air pump 2개를 사용하였다.

3. ABS 標準品과 檢量線의 作成

ABS의 표준품은 다음의 것을 사용하였다.

1) 화광순약공업주식회사 1g

ABS 측정용, 표준품 KW J8754 No. 190-07431

2) 동경화성공업주식회사

D 1238(Soft type) 25g

3) 임순약공업주식회사

Sod, Dodecylbenzene sulfonate Test, No. 1DE. 02987 Hanswa chemical pure. 25g

4) 동경화성공업주식회사

98% 표준 아니온 계면활성제 25g 평균분자량 289, Lot, AL 01 Sod, Laurylsulfate C₁₂H₂₅

SO₃Na

검량선은 다음 그림에서 보는것 처럼 Spectrophotometer에 의하여 자동적으로 그려진 것파
식을 사용하였다.

ABS 표준품의 검량선

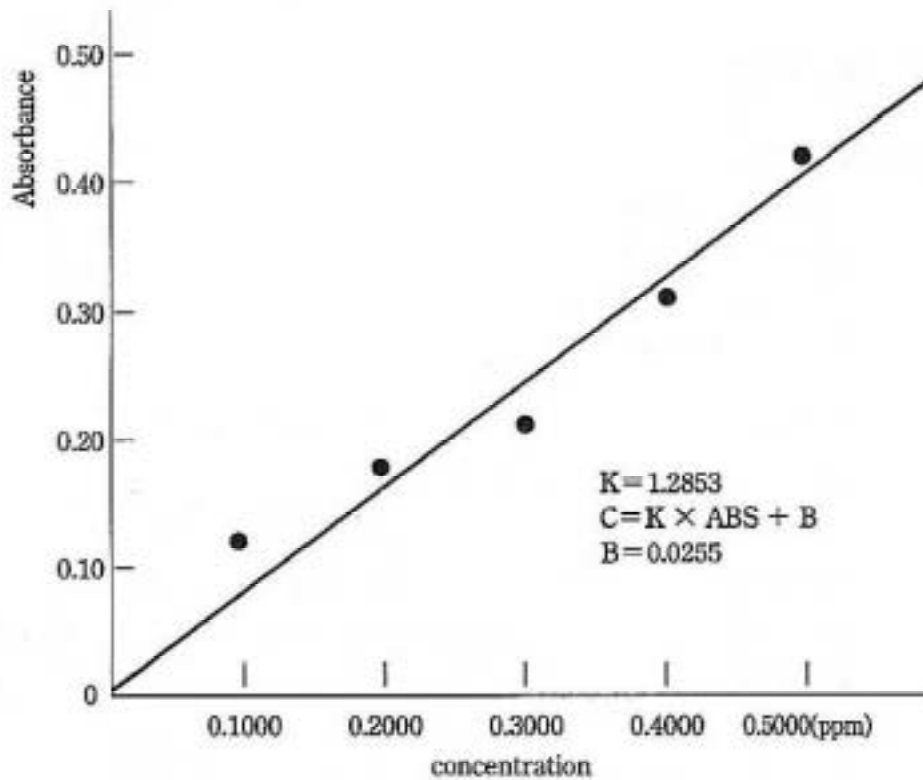


Fig. 2 Calibration curve of ABS standard

Calibration

No.	conc.	ABS
1	0.0000	0.000
2	0.1000	0.173
3	0.2000	0.146
4	0.3000	0.117
5	0.4000	0.234
6	0.5000	0.378

17 : 22, 6/03/89

654.0NM

4. 研究方法

가정하수 공장폐수 온천하수가 흐르는 河川에서 汚泥를 채취하여 그 100g 정도를 BOD 회석수로 회석하여 2L로하고 aeration을 24시간 계속한후 진공 pump를 이용하여 여과하고 여지상에 세균을 포집하여 ABS 30mg/ℓ를 함유한 증류수로 조제한 Nutrient Broth로 28℃로 24시간 증균배양 하였다.

- 분리배양: ① plate count agar(ABS 30ppm 함유한 것)에서 30℃ 48시간 배양하였다.
② Sabouraud dextrose agar(ABS 30ppm 함유한 것)에서 실온으로 3~7시간 배양하였다.

여기서 순수배양한 것을 流動床에 植種한 것을 가지고 100mg/ℓ의 ABS를 加하여 시간에 따르는 ABS 제거효율을 시험하였다. 流動床은 세가지 담체(활성탄, 모래, plastic)에 대하여 ABS제거효능을 비교하였다. 유동상 처리를 전후하여 254nm의 자외선 lamp에 의한 UV 照射의 전처리와 O₃의 투입에 의한 Ozonization의 후처리를 하였다.

유동상은 BOD 회석수에 열화당간 MnCl₂·4H₂O와 Na₂MoO₄·2H₂O(모리브덴酸소다)를 각각 2mg/ℓ 및 1mg/ℓ를 첨가하고 또 포도당 10mg/ℓ를 첨가하였다.

III 結果 및 考察

1. 洛東江 原水의 分析

採水地點은 釜山市 華明採水場의 취수답이 있는 물금 도선장 근처의 선상에서 洛東江水를 채수하였다. 그 분석 결과는 다음과 같으며 특히 ABS함량은 4월 29일 0.123ppm 활성탄처리후 0.065ppm 5월 17일의 0.106ppm에서 10월 14일의 0.219ppm~0.220ppm사이에서 변동하였으므로 기준치인 0.5ppm 이하여서 夏期에는 큰 문제가 없음을 확인하였다.

그러므로 ABS 문제는 冬期에 문제가 되는 것임을 알았다.

낙동강 원수의 분석결과는 다음과 같다.

Table 1. Nak-Dong River Water Quality

화명(10월 14일)

항 목	원 수	정 수 기 준	원수기준(2등급)
pH	7.5	5.8~8.5	6.5~8.5
KMnO ₄ 소비량	8.0	10이하	
Chloride	10.5	150이하	
SO ₄	19.5	200 ♧	
NO ₃ -N	1.13	10 ♧	
NO ₂ -N	0.009		
NH ₄ -N	0.1	0.5이하	
BOD	4.5		3 이하
COD	4.0		3
Fe	0.13	0.3이하	
F	0.19	1.0 ♧	
Silica	15.8	50 ♧	
Cu	0.06	1.0 ♧	
Mn	0.01	0.3 ♧	
Zn	0.05	1.0 ♧	
경도 CaCO ₃	55	300 ♧	
ABS	0.220	0.5 ♧	0.5 이하
일 반 세 균	5.9×10 ⁶ (6월19일)		
대 장 균	1.1×10 ⁶ (6월19일)		1,000/100ml이하

Table 1-1. PO₄-P Concentration of Nak-Dong River

지 점	PO ₄ -P 함량(ppm)		상 수 원 수
	11月 13日	11月 14日	3급기준(ppm)
하 구 언	0.3718	0.3210	0.05
구 포 대 교	0.3142	0.2635	
물 굽	0.3312	0.3535	

Table 1-2. ABS Concentration of Nak-Dong River's low layer

지 점	ABS 농도 (ppm)
호 포	0.060
화 명	0.076
낙 동 대 표	0.128
하 구 인	0.159

2. 洛東江水에의 실제적용

洛東江水 6L에 ABS를 첨가하여 시험하였다. 낙동강 수질자체의 ABS함량은 0.167ppm(6월 14일)였는데 6L의 낙동강수 투입 1일 후에는 흡광도 0.256(0.354ppm), 2일후에는 흡광도 0.135 (0.199 ppm)이 되었다.

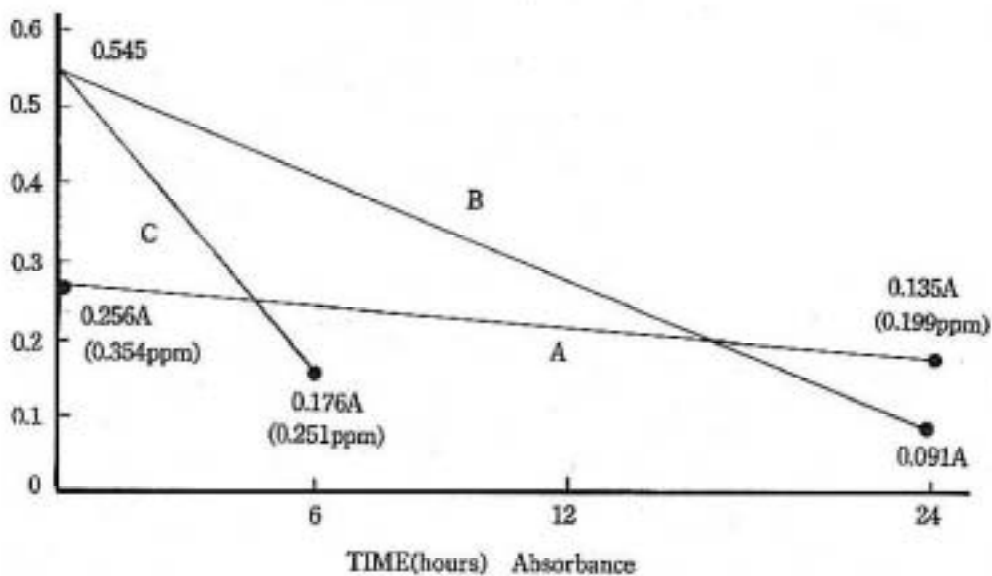


Fig. 3 Comparison of ABS decomposition rate among simple fluidized bed, UV irradiation plus fluidized bed, and UV irradiation plus fluidized bed plus Ozone treatment, Experiment was conducted by Nak-Dong River water(added ABS)

- A : Simple fluidized bed
- B : UV irradiation+fluidized bed
- C : UV irradiation+fluidized bed+O₃

이것은 reactor속에 ABS가 잔류하였기 때문이다. 다음 낙동강수 6L에 ABS 100ml 첨가 투입하여 UV, 광분해한 결과 첫날 흡광도 0.545 다음날 흡광도 0.091로 감소하였다.

낙동강수 6L에 ABS(1.89g/l) 200ml 투입하여 UV광분해 30분과 Ozone 1시간 처리한 경우 6시간 경과후 흡광도는 0.176(0.251ppm)에 이르므로서 본 처리방법이 실용화 가능성을 입증하였다. (이상 담체 : 활성탄) 주의할 것은 낙동강 수질이 ABS농도를 적게 함유한 봄, 여름, 가을철에는 ABS 처리가 불필요하고 낙동강의 ABS농도가 높은 겨울철에 본처리법이 이용될수 있다는 점이다.

3. 處理效率

1) 담체의 차이에 의한 효과

모래 40g, plastic 40g, 활성탄 100g에 대하여 모래, plastic, 활성탄에 의한 처리효과의 차이를 살펴진대 모래와 plastic의 효율은 전혀 동일하였고 이 양자보다 활성탄의 효율이 좋았다.

즉 전자는 (90.76%~91.25%)였는데 반하여 활성탄은 98.82%~99.33%였다.

담체상용에 있어서 차이가 나는것은 流動床을 만드는데 있어서 적당한 량을 투입하여야 하고 그것이 담체에 따라서 비중과 각각 그 사용량이 다르기 때문이다.

2) 분해활성이 좋은 균주의 탐색

분해활성이 좋은 균주를 탐색하기 위하여 순수배양한 세균의 평판배지를 流動床에 모두 봉재로 투입 이식하므로써 식중하였다. 투입시에는 평판배지를 잘라서 내용물을 유동상내로 투입하였다. 2일간 conditioning하였다. ABS 표준품 37.03ppm투입후 4시간반만에 또 28시간반만에 reactor내로부터 sampling하여 흡광도를 측정하여 분해활성을 측정하였다. 그 결과는 다음 표와 같다.

"이 표에 의하면 흡광도가 낮은것은 분해활성이 높고 따라서 ABS 잔류량이 작은 것이다. 따라서 이표에는 분해활성이 높다고 생각되는 균주에 대하여 細菌學的 동정을 실행하였다.

3) 분해활성의 측정방법

분해활성 측정방법은 여러가지 방법이 존재하는데 COD측정, CO₂ 발생량측정, 654nm 흡광도의 측정, 생균수측정, 기질분석등 방법이 있다.

본 시험에서는 기질인 ABS를 methylene blue법으로 흡광도를 측정하는 기질분석법에 의하였으나 그밖에 생균수 측정과 CO₂발생량도 시도하였다. 대수증식기에 있을때 alcohol 투입시 즉각적인 CO₂발생이 있었고 그 량은 검지관 시험법으로 측정 1000ppm에 달하였다. 또한 생균수의 측정은 Sabouraud dextrose agar의 plate count에 의거 하였다.

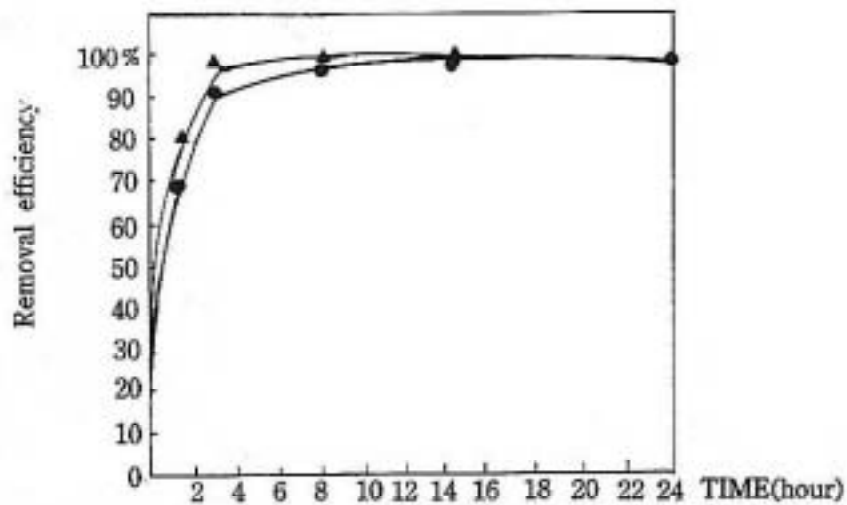


Fig. 4 Removal Efficiency of ABS according to the difference of supporting materials using fluidized -bed.

▲active carbon

●sand and plastics

(100ml input 98% standard 36.2ppm)

analytical results after 3hrs of retention time.

Table 2. Determination of ABS decomposition activities by the river benthic sludges.

Type of sludges	residential waste-water				
Sample Number	1-3	2-3	3-4	1-2	1-1
Absorbance	1.268	1.306	0.974	0.776	0.974
ABS residuals	1.655ppm	1.704ppm	1.244ppm	1.022ppm	1.277ppm
Type of sludges	Hot Spring waste-water				
Sample Number	2-2	3-1	3-2		
Absorbance	0.784	0.781	1.083		
ABS residuals	0.249ppm	1.029ppm	2.083ppm		
Type of sludges	Industrial waste-water				
Sample Number	2-1	3-3	3-5		
Absorbance	0.984	1.245	1.432		
ABS residuals	1.290ppm	1.625ppm	1.866ppm		

4) 流動床內 담체(Support)로서 plastic을 사용했을때, 3일간의 매일 ABS표준품 1g/ℓ 80ml 투입때에 91.2%의 제거효율로부터 73.2%의 제거효율로 감소하였다.

이는 혼합세균의 배양에서 얻은 결과이다.

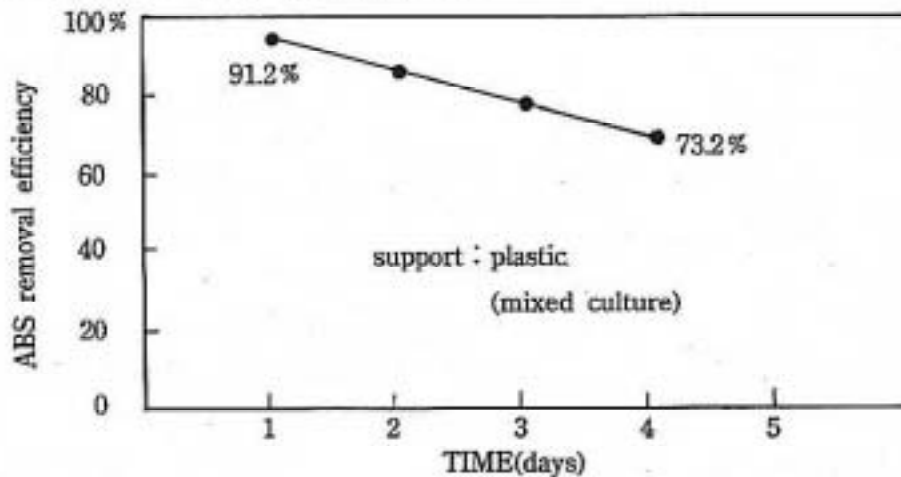


Fig. 5 ABS removal efficiencies resulting from continuous daily input of ABS 80ppm (80ml of ABS standard 1g/ℓ)

5) 流動床의 담체(Support)로서 활성탄을 사용했을 경우 혼합세균배지에서 ABS 표준품(1g/ℓ) 60ml씩 매일 3일간 투입 했을 때 효율은 98.8%에서 97.2%로 감소하였다.

이는 높은 활성탄의 분산력과 세균의 부착력이 우수하다는 증거가 된다.

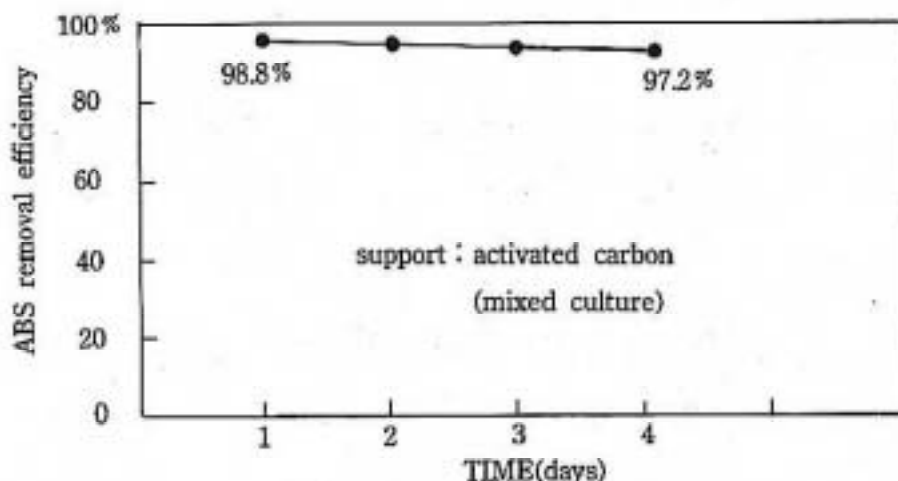


Fig. 6 ABS removal efficiencies resulting from continuous daily input of ABS 60ppm (60ml of ABS standard 1g/ℓ)

6) 流動床內 담체로서 모래를 사용하였을때
(모래의 수분 약 5%, 洛東江 河口의 모래를 사용하였다.)

가. 세균의 순수배양한 것(가정하수 1-2)는 3일간 연속 ABS투입에서 ABS표준품(1g/l) 120ml 투입의 경우 그림에서 보는바와 같이 91.3%로(91.2%로부터) 100ml 투입의 경우는 90.6%로 (91.2%로부터) 감소하였다. 40ml 투입 경우는 73.3%로(91.2%로부터) 감소하였다.

나. 세균의 혼합배양한 것은 ABS 투입량은 20ml이었는데 3일간 연속 투입후 63.1%로 제거효율이 감소하였다.

그러므로 순수배양의 경우는 모래는 담체로서 고투여량에서도 훌륭한 제거효율을 보여주며 따라서 연속배양의 가능성을 활성탄과 함께 보여주었다.

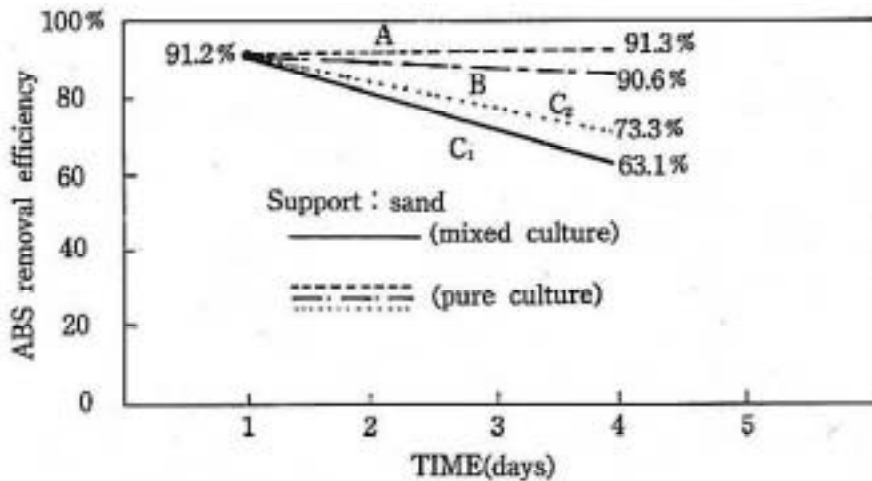


Fig. 7 ABS removal efficiencies resulting from continious daily input of ABS standard.

- A : input of ABS 120ml
- B : input of ABS 100ml
- C₁ : input of ABS 20ml
- C₂ : input of ABS 40ml

ABS의 제거효율을 측정분석하는데 있어서 하나의 문제점은 (거품) 기포의 생성이다.

(1) 소포제의 이용

시험을 곤란하게 만드는 거품을 제거하기 위하여 소포제로서 Silicon유(國產) 락키-디씨 실리콘(주)제의 Zoo Fluid 1000Cs를 수직 사용하였던바, 거품은 제거되나 효율이 급격히 저하하였다. 따라서 소포제의 사용은 고려되지 아니하였다.

(2) Substrate(기질)와 세균의 증식 및 기질의 분해등의 상관관계식을 나타내는 Monod equation 또는 Michaelis Menten Equation은 다음과 같다.

$$r = \frac{RS}{K_m + S}$$

Monod term of equation(hybrid equation)

$$ds/dt = \frac{\mu \max}{Y} X' \times \frac{S}{K_s + S} + \frac{RS}{K_m + S} \times X'$$

그러나 이러한 생물공학적 연구는 기질(Substrate)의 계속적 투입과 계속적 유출을 전제로 한다. 따라서 이는 pilot plant등 별개의 연구가 필요하며 본연구의 범위를 벗어난다.

문헌에 의하면 anionic detergent의 기질의 제거에 관한 비속도(Specific rate)는 Sludge의 경우 보다 pure culture의 경우에 50배나 된다고 하였지만 본연구는 혼합균 배양과 순수배양의 비교와 순수배양의 경우의 높은 투입량에 대한 효율로 미루어 실제 상하수 처리에의 본연구의 이용가능성을 실증적으로 제시하고 있다고 할 것이다.

다만 본연구에서는 계속적 기질의 투입과 유출을 Batch treatment의 형식으로 축소하여 그 가능성 만을 타진하였다. 그 연구결과는 다음과 같다. 그림에서 보는것 처럼 각종 상이한 조

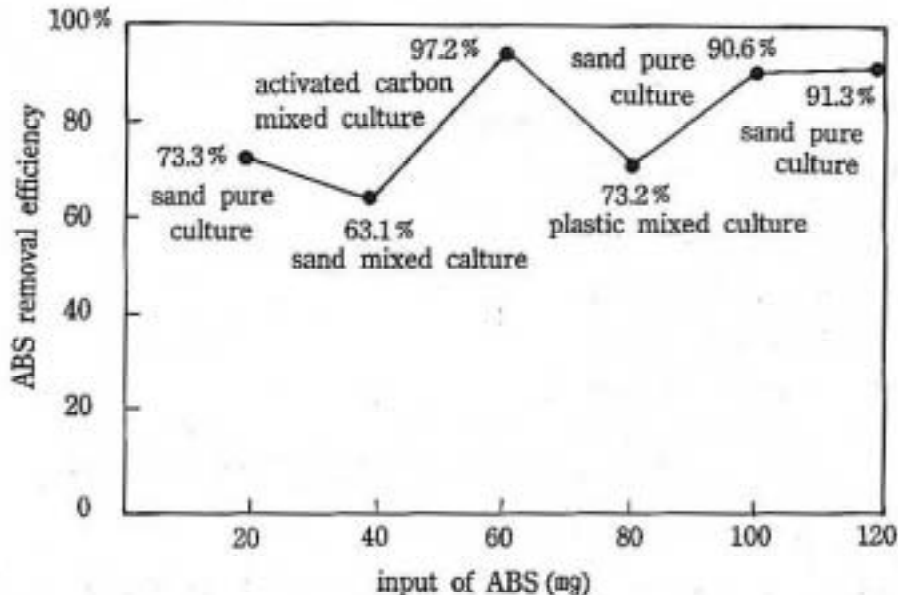


Fig. 8 ABS removal efficiencies resulting from progressively increased amount of ABS input and from the difference of support materials and mode of bacterial culture.

건을 가진 流動床 reactor내에 20ml, 40ml, 60ml, 80ml, 100ml, 120ml의 ABS 표준품 1g/l 투입했을 때의 처리효율은 圖表에서 보는것 처럼 전체적으로 점차 증가하였으며 이는 계속적 기질의 투입과 유출이 처리효율을 증가시키고 있는 것을 확인할수 있었다. 그 내용을 보다 상세히 분석하면 다음과 같다.

4. 前處理 UV照射

流動床 처리의 전처리로서 254nm의 단파장 자외선을 조사하였는데 다음 그림과 같은 좋은 효과를 얻었다. 효율과 경제성을 고려한다면 15분~30분이 가장 실제적일 것 같았다.

즉, 10ppm의 ABS를 투입하였을때 UV照射 15분 후에 잔류량은 2.702ppm 60분 조사후에는 2.362ppm 60분 조사후에는 1.962ppm이 잔류하였다.

Table 3. Effect of UV irradiation on the ABS residuals.

UV 조사시간	15분	30분	60분
흡 광 도	2.083	1.818	1.507
ABS 잔류량	2.702 ppm	2.362 ppm	1.962 ppm

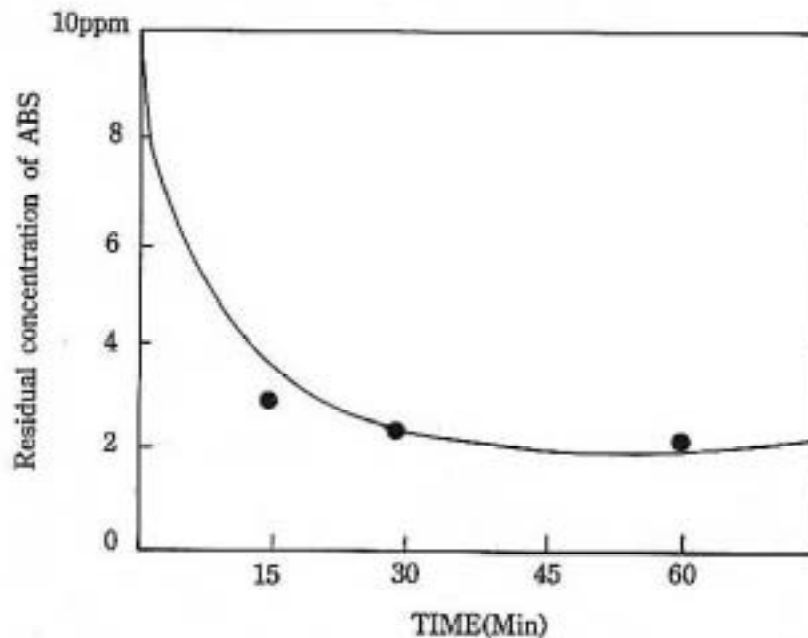


Fig. 9 Effects of(254nm) irradiation on the ABS samples(10ppm)

5. Ozone 處理의 效果

流動床처리효과를 증폭하기 위하여 Ozone 처리를 병용할 것을 실험하였다. Ozone처리를 전처리로 했을때에는 잔류 Ozone의 살균작용으로 流動床의 기능이 손상됨이 확인 되었다.

即, reactor의 ABS의 background level이 흡광도 1.881 244ppm인 reactor에 11.42 ppm이 투입 되었을때에

$$144 \text{ mg} \frac{0.6\text{L}}{2.8\text{L}} = 30.85\text{ng} \text{ --- } 2.7\text{L reactor} = 11.42 \text{ ppm}$$

(100ml ABS 2회 투입 144mg)

합계 13.86 ppm이 UV조사 및 Ozone 처리후 ABS 분해활성이 좋았던 流動床에 투입된 경우 하룻밤사이엔 불과 0.9 ppm만을 제거한 결과 12.96 ppm이 잔류하였다.

따라서 제거효율은 $\frac{13.86-12.96}{13.86} \times 100 = 6.49\%$

이것은 분명히 세균의 Ozone에 의한 사멸효과 때문이다. 그러므로 Ozone처리는 流動狀 처리후 사후적처리를 해야 함을 알았고 따라서 1 ppm ABS로 실험결과 다음 그림과 같은 Ozone 처리효과를 얻었다. 30분처리후 ABS잔류량 0.232ppm(흡광도 0.161) 90분처리후 ABS잔류량 0.152ppm(흡광도 0.099) 또 실제 流動床 처리에 있어서 사후처리효과를 실측한 결과 ABS의 26.66ppm 투입후 4시간반 reactor내에 체류한후 1.295ppm 잔류하고(흡광도 0.988) 따라서 25.365ppm을 제거한 경우

이때 효율은 $\frac{26.66-1.295}{26.66} \times 100 = 95.14\%$ 였다.

Ozone 처리를 1시간 한 경우 흡광도는 0.988(1.295ppm)에서 0.598 (0.794 ppm)로 감소하였다. 그러므로 流動床을 통과하고 Ozone처리를 1시간 한 경우의 Ozone처리 단독효율은

$$\frac{1.295-0.794}{1.295} \times 100 = 38.68\% \text{ 였다.}$$

또 流動床과 Ozone처리의 병합효과는 $\frac{26.66-0.794\text{ppm}}{26.66\text{ppm}} \times 100 = 97.02\%$ 로서 Ozone

처리로서 전체효율증가에 1.88% 기여한 셈이된다.

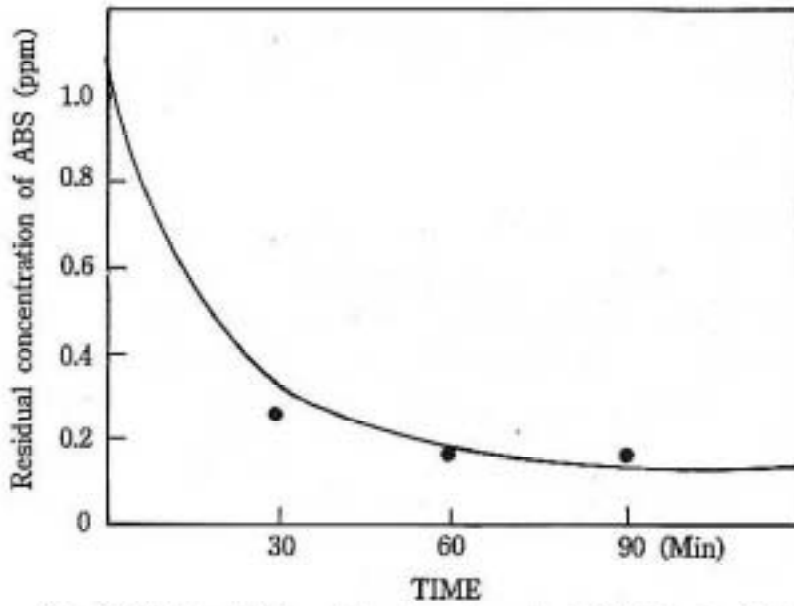


Fig. 10 Effect of Ozone Treatment on the ABS Samples (ABS 1ppm)

6. 단순 aeration의 效果

폭기의 단순한 效果를 검토하기 위하여 ABS를 함유한 1L의 beaker에서 24시간 폭기를 하여 다음 그림과 같은 效果를 얻었다. 이는 단순한 폭기도 ABS 감소효과가 있음을 보여주는 것이다.

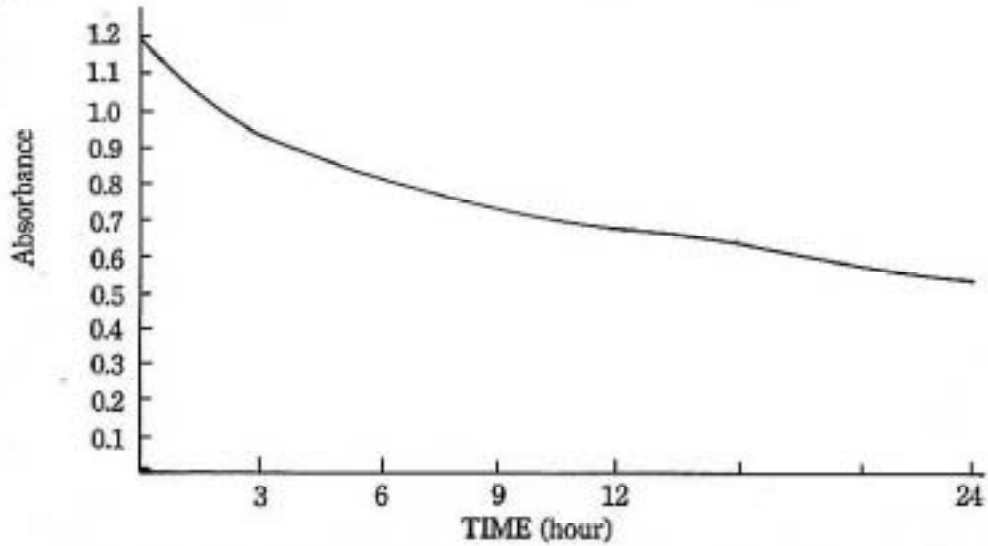


Fig. 11 The effect of simple aeration on the decomposition of ABS

한편 Nelson L. Nemerow에 의하면 ABS는 $G/F > 3$ 의 공기흐름에서 50~75% 감소한다는 보고가 있다. (p. 161. Ibid).

7. 非 이온 界面活性劑

이것은 폴리옥시에치렌 알킬 에틸 및 폴리옥신 에치렌 알킬 페닐에틸의 에치렌옥시드 3~13 몰의 계면활성제이며 여기에는 많은 종류가 있으나 음이온 계면활성제와 마찬가지로 세제나 유화제로서 공장이나 가정에서 널리 사용되고 있으므로 오염의 지표가 된다.

낙동강의 강물을 채수하여 계면활성제를 가스 스트리핑법에 의하여 에칠아세테이트층에 포착하여 농축하고 음이온 및 양이온 교환수지에 통과하여 방해물질을 제거한 후, 테트라치아노코발트산암몬과 작용시켜 이때 생긴 착화합물을 벤젠으로 추출하여 파장 322nm에서 흡광도를 측정하여 비 이온성 계면활성제로서 농도를 구하였다.

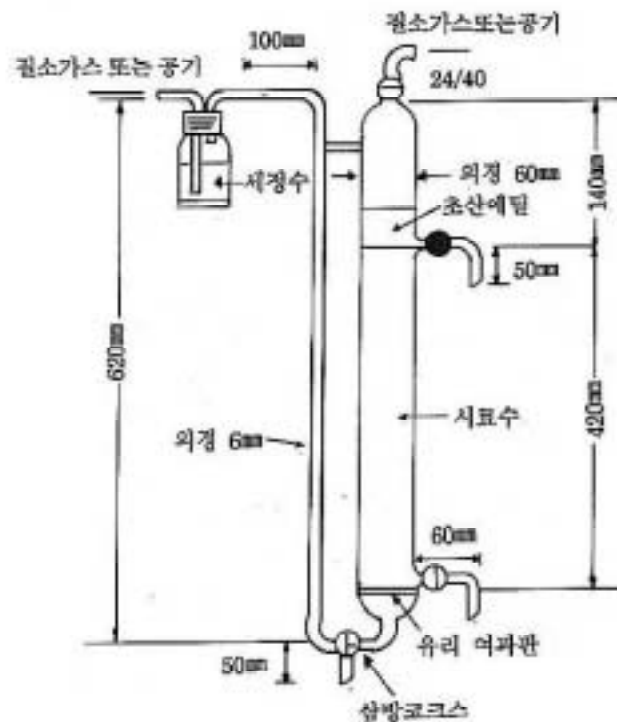


Fig. 12 Apparatus for analysis of non-ionic surfactants.

흡광도 $C=A-B$: A는 시험용액의 흡광도

B는 시약 blank액의 흡광도

$$\text{비 이온성 계면활성제 mg/l} = a \times \frac{1000}{\text{檢水 ml}}$$

a는 표준품인 테비타옥시 에치렌 도데실에틸의 량(mg)을 검량선에서 구할 것.

낙동강하구인 지점은 9.0 ppb, 구포지점은 10.6 ppb, 물금지점은 2.2 ppb로 검출되었다.

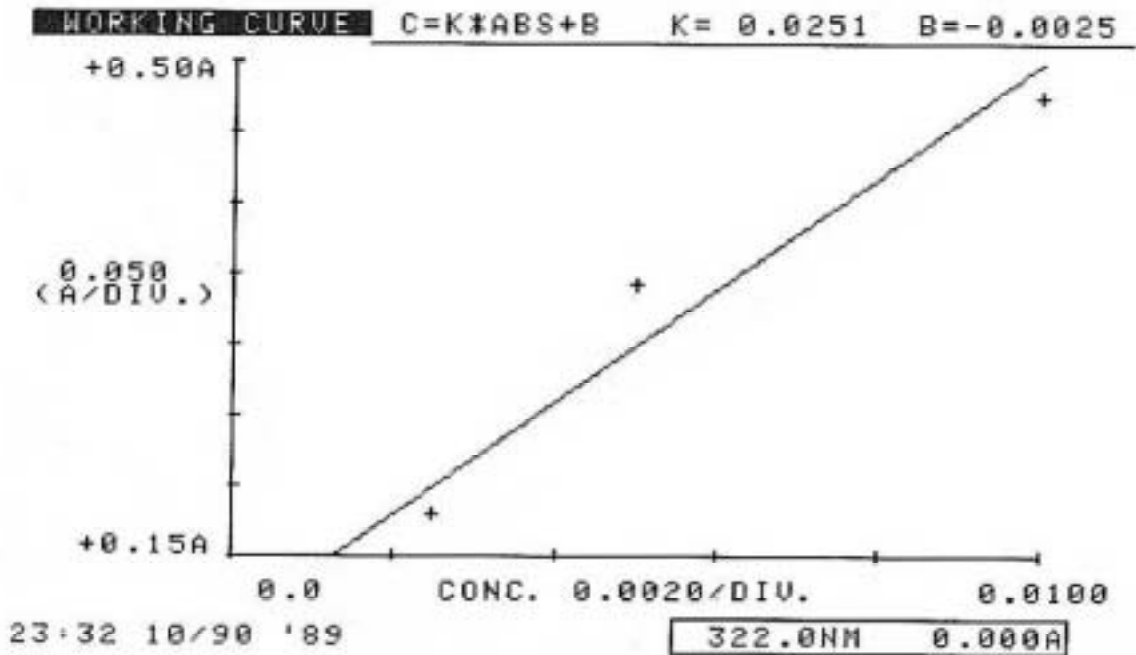


Fig. 13 Calibration curve of standard non-ionic surfactant, heptaoxyethylene dodecyl ether.

8. 微生物의 同定

同定の 순서는 다음과 같다.

- 1) 증균과정: Nutrient Broth + ABS 표준품 27°C 24시간
- 2) 분리과정: Nutrient Agar + ABS 표준품 27°C 24시간
- 3) gram 염색: gram negative Bacilli(G-N-B)
- 4) 生化學的 시험. API이용 p. 14.

생화학시험을 해석도표에 의거하여 실시후 點數를 合計하여 다음과 같이 동정하였다.

7 577.745 *Aer. hydrophila* Excellent Identification

% id=99.9% p. 187 APL 1984.

0 000 051 *A. Calco.* var. *lwoffi* % id=70.7%

A. haemoly/alcalis % id=28.1%

good identification to the genus level.

gram 염색하여 현미경 사진촬영한 결과는 다음 그림과 같다.

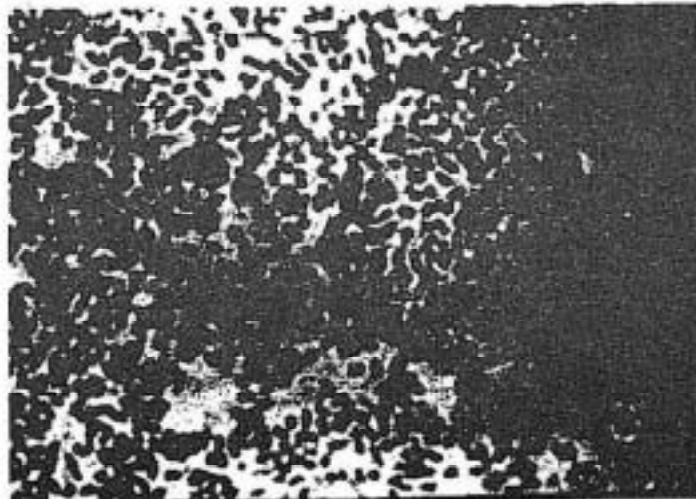
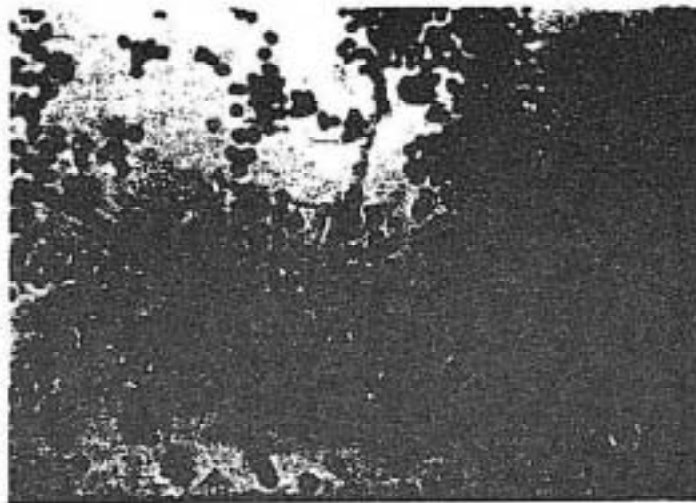


Fig. 14 above : *A. Calco.* var. *lwoffi*

below : *Aero. hydrophila*($\times 1,000$)

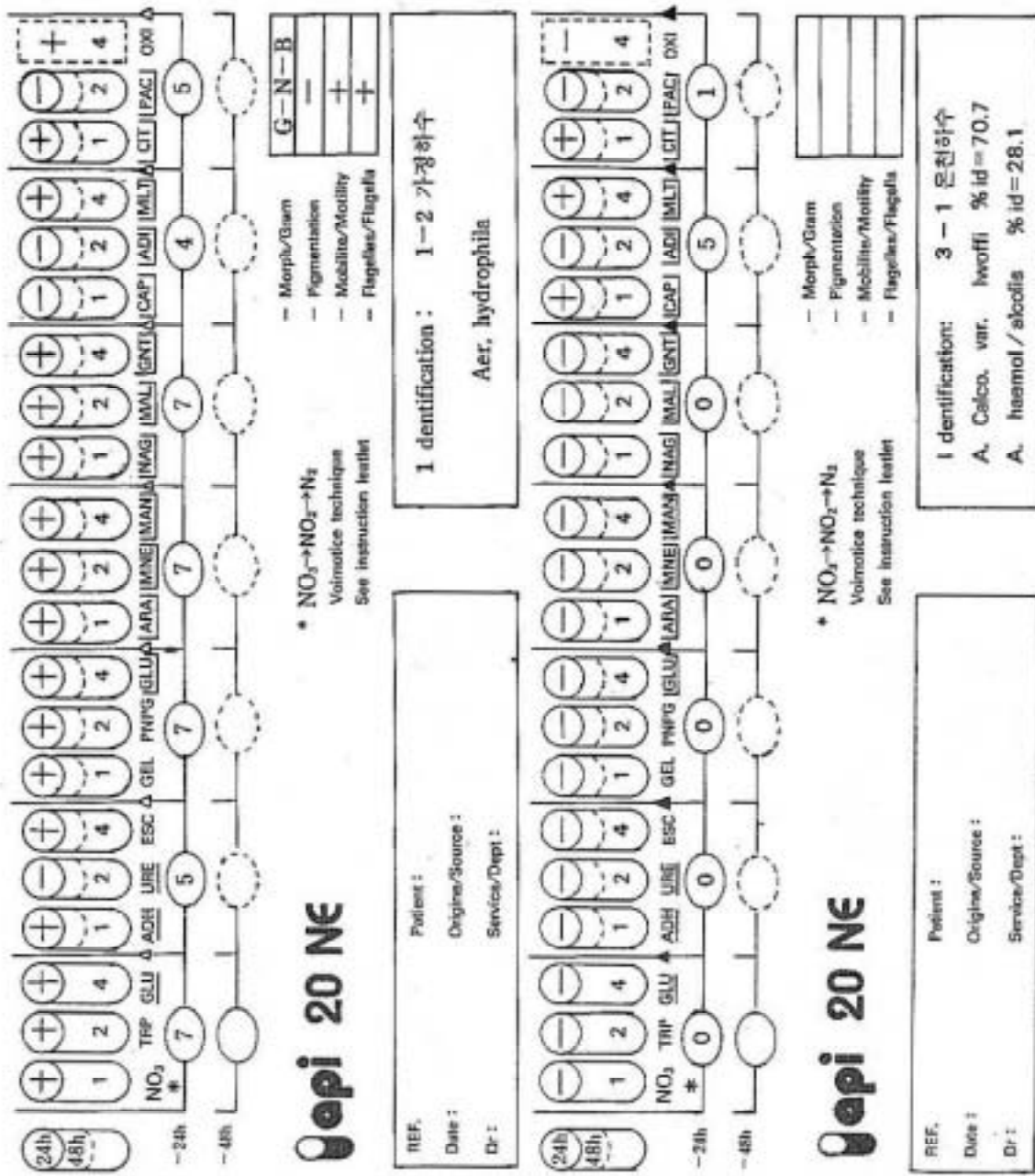


Fig. 15 The process of identification of bacteria which decomposes ABS(API method)

Table 4. Translation Diagram

검 사	기 질	반응/효소	결 과	
			음 성	양 성
NO ₃	potassium nitrate	질산염이 아질산염으로 환원	NIT1 + NIT 2/5분	
		질산염이 질소로 환원	무 색	분홍-적색
TRP	tryptophan	indole 생성	Zn/5분	
			분 홍	무 색
GLU	glucose	acidification	TRP/3~5분	노 랑
ADH	arginine	arginine dihydrolase	노 랑	적 색
URE	urea	urease	청색-초록	노 랑
ESC	aesculin	hydrolysis (β-glucosidase)	노 랑	오렌지/분홍 적 색
GEL	gelatin	hydrolysis(protease)		오렌지/분홍 적 색
PNPG	P-nitrophenol βD-galactopyranoside	β-galactosidase	노 랑	회색/갈색 검 정
				검정색소의 확산
GLU	glucose	assimilation	무 색	노 랑
ARA	arabinose	◇	무 명	불투명
MNE	mannose	◇	◇	◇
MAN	mannitol	◇	◇	◇
NAG	N-acetyl-glucosamine	◇	◇	◇
MAL	maltose	◇	◇	◇
GNT	gluconate	◇	◇	◇
CAT	caprate	◇	◇	◇
ADI	adipate	◇	◇	◇
MLT	malate	◇	◇	◇
CIT	citrate	◇	◇	◇
PAC	phenyl-acetate	◇	◇	◇
OX	tetramethyl-p-phenylene diamine	Cytochrome oxidase	무 색	자주색

9. Mn, Mo의 殘留量의 定量分析

流動床에서 ABS를 분해하는 세균을 배양하기 위하여 $MnCl_2 \cdot 4H_2O(0.002g/l)$ 및 $Na_2MoO_4(0.001g/l)$ 를 투입하는 고로 流動床 처리후의 처리수중 Mn, Mo의 함량을 조사할 필요가 있다. 시험을 위하여 사용하는 원자흡광광도계는 Varian(호주산) Spectrophotometer AA-30이며 Mn, lamp, air-acetylene flame을 사용하고 Lamp current 5mA, 파장 279.51nm Slit width 0.2nm를 사용하였다.

Table 5. Analysis of Mn, from the effluent of the fluidized reactor.

	concentration(ppm)		absorbance	
Blank	0.00		0.000	0.000
Standard 1.	2.00	0.0	0.301	0.301
Sample 1	0.01	0.0	0.001	0.001
Sample 2	0.00	0.0	0.000	0.000
Sample 3	0.01	0.0	0.002	0.002
Sample 4	0.01	0.0	0.001	0.001
Sample 5	0.01	0.0	0.002	0.002

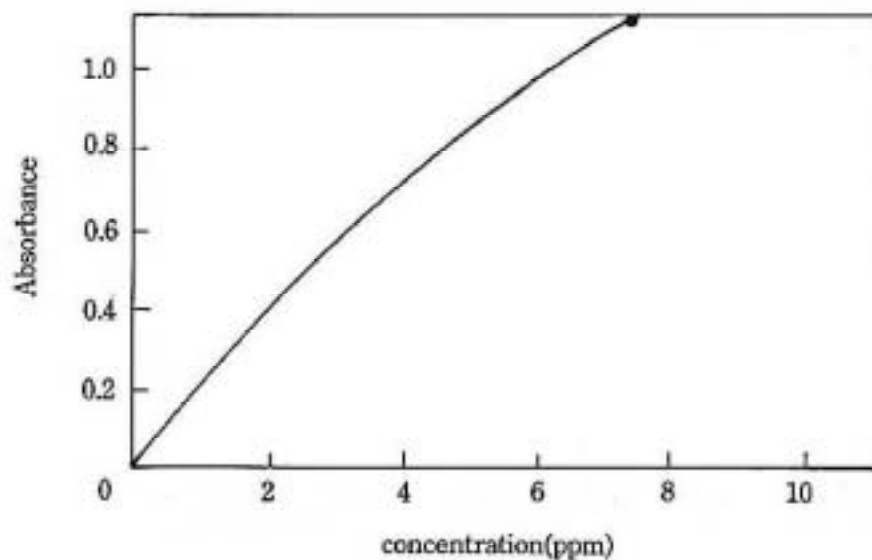


Fig. 16 Calibration curve of Manganese

Mn함량은 0.01ppm이며, 이는 상수도수질 기준치(0.3ppm) 이하이다. Mo은 수질기준치에는 없으며 투입량이 Mn의 1/2이므로 잔류량은 Mn 잔류량에 비추어 0.005 ppm 일것으로 추정된다.

Mn, Mo를 제거하기 위하여 8%의 유산반토(액체)를 50 ppm이 되도록 가하여 교반 침전후 전자흡광광도계로 분석한 결과 Mn은 불검출이었다.

따라서 Mn, Mo의 잔류량은 유산반토 침전으로 제거할수 있음을 알았다.

IV. 結 論

계면활성제를 대량으로 함유한 것으로 생각되는 가정하수와 공장폐수 온천하수가 흐르는 하천의 저질오니에서 채취한 sample을 ABS를 함유한 한천배지에서 증균배양 및 순수분리 배양하고 또는 세균을 혼합 배양하여 이를 영양염류와 포도당을 함유한 流動床에 이식 식종하여 호기적 방법으로 ABS의 제거효과를 시험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

담체는 활성탄이 가장 효과가 있고 효율은 98.82~99.33%나 된다. 모래와 plastic은 효율이 동일하고 90.76~91.25%나 된다. ABS를 분해하는 세균은 API 방법으로 시험하여 위의 sample로부터 *Aeromonas hydrophila* % id=99.9% *Acinetobacter*, *Calcoaceticus*, Var. *Iwoffi* % id=70.7% 및 *Acinetobacter*, *haemoly/alcalis* % id=28.1%의 화물로서 각각 Excellent Identification 및 good indentification to the genus level로써 이들 세균을 발견 동정하였다.

流動床內에 1g/l의 ABS를 3일간 60ml씩 연속 투입했을 때에도 활성탄은 98.8%에서 97.2%의 높은 효율을 유지하였다. 이는 혼합세균 배양의 결과이다. 모래를 담체로 쓰면 혼합세균 배양의 효율은 63.1%로 떨어지나 순수배양의 경우에 균에 따라 ABS투입량이 120ml, 100ml 투입의 경우, 91.3%~90.6%의 높은 효율을 유지할 수 있었다.

Plastic을 담체로 쓰면 3일간 80ppm 연속 ABS를 투입했을 때 91.2%에서 73.2%로 효율이 떨어졌다.

254nm의 자외선을 쬐이거나 300ppm 정도의 오존(O₃)을 투입하는 流動床의 전처리 또는 후처리방법은 효과가 있었다. 즉, 10ppm의 ABS가 254nm의 UV 30분의 쬐임에서 1.962ppm이 잔류하였고 오존의 처리는 유동상의 사전처리는 유동상내의 세균을 죽이므로 부적당하나 사후처리로는 효과가 좋은데 사후처리 방법으로 ABS 26.66ppm 투입후 4시간 반만에 1.295 ppm이 잔류하고 95.1%의 제거효율을 나타내었다.

세균배양을 위하여 유동상에 투입되는 망간 및 모리브덴은 유동상을 나올때에 0.01ppm이하이며, 8% 유산반토 50ppm으로써 쉽게 불검출 수준까지 침전제거 할 수 있었다. 낙동강의 수질을 검사한 바 ABS는 봄, 여름, 가을에는 0.22ppm이하이므로 오직 갈수기인 겨울철에(6-20

ppm의 높은 ABS가 나올때에만) ABS의 처리가 필요함을 알았다.

비 이온성 계면활성제도 미량검출 되었다. 낙동강의 수질에 ABS를 첨가하여 시험한 결과 유동상과 세균의 순수배양 식중에 의한 방법이 높은 효율을 나타내며 UV+O₃의 처리를 병합하면 탁월한 효과(즉 6시간내에 흡광도 0.545에서 0.176으로 감소시키는 효과)가 있었다.

이 연구는 상수도 처리 뿐만 아니라 하수도처리에도 이용될 수 있다.

參 考 文 獻

1. Nelson Leonard Nemerow
Scientific Stream Pollution Analysis Scripta Book Co.
Washington, D. C. (1974), p. 87
2. Emil T. Chanlett Environmental Protection 2nd. ed.
McGraw-Hill, Inc., (1979), p. 87.
3. Ralph Mitchell Introduction to Environmental Microbiology.
Prentice-Hall, Inc., New Jersey(1974), p. 169.
4. 任齊彬, 이선보 環境條件에 의한 合成의 分解에 關하여 全北大 工業開發研究所, 工學研究 16輯(1985) p. 239
5. 山田李雄, 寺門信子, 順益安正, 矢澤嗣夫 ion 界面活性劑의 當分解 日本 微生物學, Vol. 26. (1980) p. 196
6. Emer Colleran, Mary Barry, Ann Wilkie and P. J. Newell.
Anaerobic Digestion of Agricultural Wastes Using the Upflow Anaerobic, Filter Design, Process Biochemistry March/April(1982), pp. 12~17.
7. William J. Jewell, Michael S. Switzenbaum, James W. Morris. Municipal Wastewater treatment with the anaerobic attached microbial film expanded bed process. Journal WPCF. Vol. 53, No. 4 April(1981), pp. 482~490.
8. Risto Hakuline and Mirja Salkinoja Salonen. Treatment of paper Industry Wastewaters in an Anaerobic Fluidised Bed Reactor. Process Biochemistry March/April(1982), pp. 18~22.
9. H. C. Chen, B. Sc., M. Sc and RRZall, B. Sc., M. Sc., Ph. D. Continuous Fermentation of Whey into Alcohol Using an Attached Film Expanded Bed Reactor. Process-Biochemistry Jan/Feb. 1982, pp. 20~25.
10. Douglas D. Lee, Charles D. Scott, Charles W. Hancher.

- Fluidized-bed bioreactor for coal-conversion effluents. *Journal WPCF*. Vol. 51, No. 5, May(1979), pp. 974-984.
11. D. W. Holladay C. W. Hancher, C. D. Scott D. D. Chilcote Biodegradation of phenolic waste liquors in stirred-tank, packed-bed, and fluidized-bed bioreactors *Journal WPCF*. November 1978. pp. 2573-2589.
12. P. F. Cooper, B. Tech, M. Sc
D. H. V. Wheeldon. B. Sc.
Fluidized-and Expanded-Bed Reactors for waste-Water Treatment *Wat. Pollut. Control*. 1980, pp. 286-306.